



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10330544 A**(43) Date of publication of application: **15.12.98**

(51) Int. Cl. **C08L 15/00**
C08K 3/04
C08K 9/00
F16F 15/08
// C08C 19/20
C08C 19/22
C08C 19/42

(21) Application number: **09146967**(22) Date of filing: **05.06.97**(71) Applicant: **KINUGAWA RUBBER IND CO LTD**

(72) Inventor: **HARADA MICHIO**
HARADA MAKOTO
TAKAHASHI KAZUHIRO

(54) **VIBRATION-PROOFING RUBBER COMPOSITION** of 5.0 or below.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber composition improved in and well-balanced among a dynamic-to-static modulus ratio, a static spring constant and mechanical strengths and being desirable for automotive vibration-proofing rubbers by compounding a diene rubber containing a specified amount of a terminal-modified polymer with a surface-oxidized carbon black having a volatile content of a specified value or above and a hydrogen ion index of a specified value or below in a specified ratio.

SOLUTION: 100 pts.wt. diene rubber containing 10-100 pts.wt. rubbery polymer obtained by reacting an alkali (alkaline earth) metal added rubbery polymer with at least one compound selected among an organic compound having a bond of the formula (wherein X is O or S) in the molecule, a benzophenone having a (substituted) amino group and a thiobenzophenone (terminal-modified polymer) is compounded with 20-80 pts.wt. surface-oxidized carbon black having a volatile content of 1.2% or above and a hydrogen ion index (pH)

- C - N <

||

X

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330544

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 15/00

C 0 8 L 15/00

C 0 8 K 3/04

C 0 8 K 3/04

9/00

9/00

F 1 6 F 15/08

F 1 6 F 15/08

B

// C 0 8 C 19/20

C 0 8 C 19/20

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-146967

(22) 出願日

平成9年(1997)6月5日

(71) 出願人 000158840

鬼怒川ゴム工業株式会社

千葉県千葉市稲毛区長沼町330番地

(72) 発明者 原田 倫宏

千葉県千葉市稲毛区長沼町330番地 鬼怒

川ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 原田 誠

千葉県千葉市稲毛区長沼町330番地 鬼怒

川ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 高橋 一浩

千葉県千葉市稲毛区長沼町330番地 鬼怒

川ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 富士弥 (外3名)

(54) 【発明の名称】 防振ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 動倍率と静ばね定数と機械的強度とをバランス良く向上する。

【解決手段】 本発明の防振ゴム組成物は、末端変性ポリマーを10～100重量部含むジエン系ゴム100重量部に対し、揮発分が1.2%以上で、かつ水素イオン指数(pH)が5.0以下である表面酸化処理カーボンブラックを20～80重量部含有している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属付加ゴム状重合体と、分子中に

【化1】

$$-C-N<\text{結合} \quad (\text{式中} X \text{は} O \text{又は} S \text{原子})$$

$$\parallel$$

$$X$$

を有する有機化合物、アミノ基及び／又は置換アミノ基を有するベンゾフェノン類、及び同チオベンゾフェノン類から選択される1種以上の化合物とを反応させて得られるゴム状重合体（末端変性ポリマー）を10～100重量部含むジエン系ゴム100重量部に對し、揮発分が1.2%以上で、かつ水素イオン指数（pH）が5.0以下である表面酸化処理カーボンブラックを20～80重量部含有することを特徴とする防振ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば自動車の防振ゴムに使用して好適な防振ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、二つの部材間における振動や騒音の伝達を防止あるいは緩和するために、これら部材間に所定形状の防振ゴムを取り付ける技術が知られている。このような防振ゴムとして、例えば、自動車用の防振ゴムがある。

【0003】自動車用の防振ゴムにあっては、車室内のこもり音を防止すること等が要求され、このため、高周波域の振動入力時における動ばね定数が低いことが要求されている。一方、支持機能として静ばね定数の高いものが要求されている。すなわち動倍率（動ばね定数／静ばね定数）を小さくすることが要求されている。

【0004】防振ゴムにおけるゴム組成物の動倍率を低くするために、従来、加硫剤（イオウ）の添加量を増量したり、粒子径の大きいカーボンブラックを使用したり、あるいはカーボンブラックの添加量を少なくする方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、添加する加硫剤を増量すると、加硫ゴムの物性が低下し、特に耐熱性が大幅に低下するという不具合がある。また、粒子径の大きいカーボンブラックを使用したりカーボンブラックの添加量を少なくした場合には、加硫ゴムにおけるカーボンブラックの補強効果が低下するとともに、硬さの低下による支持機能（静ばね定数）が低下するため、製造される製品の適用範囲がごく限られたものになるという問題点がある。

【0006】また、特開昭61-225230号公報には、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属付加ゴム状重合体と、分子中に

(2)

【0007】

【化2】

$$-C-N<\text{結合} \quad (\text{式中} X \text{は} O \text{又は} S \text{原子})$$

$$\parallel$$

$$X$$

【0008】を有する有機化合物、アミノ基及び／又は置換アミノ基を有するベンゾフェノン類、及び同チオベンゾフェノン類から選択される1種以上の化合物とを反応させて得られるゴム状重合体（末端変性ポリマー）を原料ゴム成分とするゴム配合物を成形、加硫してなる防振ゴムが提案されている。

【0009】しかしながら、上記末端変性ポリマーを含む原料ゴムに對し、一般的に用いられる表面酸化処理をしていないカーボンブラックを配合した場合、ある程度動倍率を低くすることは期待できるものの、まだ十分とは言えず、さらなる改善が要求されている。

【0010】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属付加ゴム状重合体と、分子中に

【0011】

【化3】

$$-C-N<\text{結合} \quad (\text{式中} X \text{は} O \text{又は} S \text{原子})$$

$$\parallel$$

$$X$$

【0012】を有する有機化合物、アミノ基及び／又は置換アミノ基を有するベンゾフェノン類、及び同チオベンゾフェノン類から選択される1種以上の化合物とを反応させて得られるゴム状重合体（末端変性ポリマー）を10～100重量部含むジエン系ゴム100重量部に對し、揮発分が1.2%以上で、かつ水素イオン指数（pH）が5.0以下である表面酸化処理カーボンブラックを20～80重量部含有することを特徴としている。

【0013】カーボンブラックに表面酸化処理を施すこと自体は公知の技術であり、例えばインキや塗料用のカラーカーボンブラックが良く知られている。しかしながら、このような表面酸化処理カーボンブラックを一般的な原料ゴム（本発明に係わるジエン系ゴム以外の原料ゴム）に使用した場合、表面酸化処理前のカーボンブラックを使用した場合よりも動倍率が大きくなってしまいうため、防振ゴム用途には一般的に使用されていない。

【0014】しかしながら、本発明者等が鋭意研究を重ねた結果、末端変性ポリマーを含むジエン系ゴムに對し、表面酸化処理カーボンブラックを組み合わせた場合には、表面酸化処理前のカーボンブラックを使用した場合よりも動倍率が低下することがわかった。

【0015】ここで、同一の動倍率の防振ゴムを作成するにあたり、末端変性ポリマーと表面酸化処理カーボン

ブラックとを組み合わせることで、カーボンブラックに補強効果の大きい（粒子径が小さい）ものが使用できるため、機械的強度の高い加硫ゴムを得ることが可能となる。

【0016】なお、カーボンブラックの配合量が20重量部よりも少ないと、改善効果が小さく所期の効果を得ることができなくなり、80重量部を超えると加工性が低下して良くない。

【0017】

*

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	実施例1	実施例2	実施例3	比較例10	実施例4
NR	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
末端変性BR-1							30	30	30	30	30	30	30	30
BR-2	30	30	30	30	30	30								
表面酸化処理CB-1				20	40	60				20	40	60		
CB-2	20	40	60				20	40	60					
表面酸化処理CB-3														40
CB-4													40	
Hs(JIS-A)	48	58	65	47	57	65	49	58	64	47	55	62	58	57
Ks(kgf/mm)	27.0	37.5	50.0	26.0	35.0	45.5	29.3	40.0	56.5	28.0	39.0	56.0	40.0	39.0
Kd ₁₀ (kgf/mm)	29.5	44.9	63.1	29.2	44.1	62.6	31.9	45.5	68.3	29.8	43.9	67.2	47.6	44.4
l ₁₀ (kgf/mm)	0.035	0.069	0.108	0.039	0.074	0.125	0.029	0.051	0.083	0.023	0.042	0.070	0.067	0.052
Kd ₁₀₀ (kgf/mm)	33.0	56.9	96.2	32.8	56.4	94.2	34.6	55.2	96.4	31.9	50.8	85.2	60.5	54.2
Kd ₁₀₀ /Ks	1.22	1.52	1.92	1.26	1.61	2.07	1.18	1.38	1.71	1.14	1.30	1.52	1.51	1.39
T ₉ (kgf/cm ²)	194	211	210	193	213	214	199	213	218	196	215	217	243	240

【0020】

【表2】

	比較例11	比較例12	比較例13	実施例5	比較例14	比較例15	比較例16	実施例6
NR	60	60	60	60	60	60	60	60
末端変性SBR-1			40	40			40	40
SBR-2	40	40			40	40		
表面酸化処理CB-1		40		40				
CB-2	40		40					
表面酸化処理CB-3						40		40
CB-4					40		40	
Ks(kgf/mm)	26.5	25.0	29.0	28.5	26.0	25.0	29.5	28.5
Kd ₁₀ (kgf/mm)	34.8	35.2	35.6	33.5	35.0	34.9	39.1	35.2
l ₁₀ (kgf/mm)	0.126	0.135	0.075	0.061	0.155	0.163	0.127	0.077
Kd ₁₀₀ (kgf/mm)	50.7	52.3	44.1	39.1	59.5	59.4	56.6	43.9
Kd ₁₀₀ /Ks	1.91	2.03	1.52	1.37	2.26	2.38	1.92	1.54
Hs(JIS-A)	51	50	52	51	53	53	52	52
T ₉ (kgf/cm ²)	214	218	189	185	242	247	216	211

【0021】

【表3】

原料ゴム	(ブタジエンゴム)	
	BR-1	BR-2
シス1.4	36	98
トランス1.4	52	1
ビニル	12	1
重合末端変性	有	無

*【0022】

【表4】

*

	CB-1	CB-2	CB-3	CB-4
平均粒子径(mμ)	44	44	22	22
DBP吸油量(ml/100g)	106	106	100	100
揮発分(%)	2.3	0.5	1.7	0.5
pH値	3.5	7.8	3.4	7.2

【0023】

【表5】

	SBR-1	SBR-2
結合スチレン量	15	23.5
重合末端変性	有	無

【0024】各比較例1～10、実施例1～4は、表1に示す配合量の天然ゴム(NR)、ブタジエンゴム(BR)、およびカーボンブラック(CB)の他、酸化亜鉛5重量部、ステアリン酸1重量部、老化防止剤5重量部、アロマ系プロセスオイル5重量部、加硫促進剤1.2重量部、およびイオウ2.5重量部が配合されている。

【0025】また、各比較例11～16、実施例5、6は、表2に示す配合量のNR、スチレンブタジエンゴム(SBR)、およびCBの他、酸化亜鉛5重量部、ステアリン酸1重量部、老化防止剤5重量部、アロマ系プロセスオイル2.5重量部、加硫促進剤1.8重量部、及びイオウ1.5重量部が配合されている。

【0026】なお、使用したBR-1、2を表3に、CB-1～4を表4に、SBR-1、2を表5に示す。

【0027】次に、実施例および比較例の加硫ゴムについて行った試験方法を以下に記し、その測定結果を表1、2に併せて示す。

【0028】図1に示すように40mm×40mm×30mmの直方体に形成した金具2付き角型防振ゴムテストピース1を加硫成形してなる試験片αを試験装置に取りつけて、振動特性を測定した。なお、表1、2中のKsは静ばね定数であり、圧縮方向2～4mmで測定した。Kd10は10Hz時に3mm圧縮±1mmで測定した動ばね定数であり、その時の損失正接110を算出した。Kd100は100Hz時に3mm圧縮±0.05mmで測定した動ばね定数である。Kd100/Ksによって動倍率を算出した。

【0029】また、引張試験では、JIS K6301に従って、硬さHs(JIS・A)および引張り強さTe(Kgf/cm²)を測定した。

【0030】まず、比較例1～9と実施例1～3について詳述する。

【0031】表1に示すように、実施例1～3は、末端変性ポリマーBR-1と表面酸化処理カーボンブラックCB-1とを組み合わせ使用している。これに対し、比較例1～3は、末端変性の無い一般的なポリブタジエンゴムBR-2と、表面酸化処理前のカーボンブラックCB-2とを用いている。このCB-2は、表4に示すように、表面酸化処理CB-1に比して、平均粒子径およびこれを示すDBP吸油量は同じであるものの、揮発分が低くpH値が高いことが分かる。また、比較例4～6はBR-2を、比較例7～9はCB-2を用いている。

【0032】図2は動倍率(Kd100/Ks)と静ばね定数(Ks)の関係を示すグラフである。図中で左上にいくほど、動倍率が低くかつ静ばね定数が高いことを示す。また、白抜き丸プロットは実施例1～3、黒丸プロットは比較例1～9にそれぞれ対応している。図2に示されるように、実施例1～3の各プロットは、すべて比較例1～9のプロットよりも左上方向に位置しており、動倍率と静ばね定数とがバランス良く優れていることがわかる。

【0033】また、表1に示すように、比較例1～6のように末端変性の無い一般的なBR-2を用いた場合には、表面酸化処理CB-1を使用した比較例4～6の方が表面酸化処理前のCB-2を使用した比較例1～3に比して動倍率が高くなっている。

【0034】これに対し、比較例7～9および実施例1～3のように末端変性BR-1を用いた場合には、表面酸化処理CB-1を使用した実施例1～3の方が、表面酸化処理前のCB-2を使用した比較例7～9よりも動倍率が低くなっている。

【0035】このことから、末端変性ポリマーと表面酸化処理カーボンブラックとを組み合わせ使用した場合に、はじめて低動倍率の効果が現れることが分かる。

【0036】実施例4は、末端変性BR-1と表面酸化処理カーボンブラックCB-3とを用いており、このCB-3は実施例1～3で用いたCB-1に比して平均粒子径が小さいことが表4より分かる。これに対し、比較例10は、表面酸化処理前のカーボンブラックCB-4を用いている。このCB-4は、表4に示すように、CB-3に比して、平均粒子径やDBP吸油量は同じであるが、揮発分が低くpH値が高いことが分かる。

【0037】表1に示すように、実施例4は、各比較例に対し、動倍率と静ばね定数の関係において必ずしも顕著な効果は観察されていないが、機械的強度特性(T_B)が大幅に向上しており、動倍率と静ばね定数が近似している比較例8に比べて大幅な強度の向上が見られる。

【0038】次に、表2を参照して比較例11～16と実施例5、6とを比較、詳述する。

【0039】実施例5は、末端変性ポリマーSBR-1と表面酸化処理CB-1とを組み合わせ使用した例である。これに対し、比較例11は、末端変性の無い一般的なSBR-2と、表面酸化処理前のカーボンブラックCB-2とを使用しており、また比較例12はSBR-2を、比較例13はCB-2を使用している。

【0040】実施例6は、末端変性SBR-1と表面酸化処理CB-3とを組み合わせた例である。これに対し、比較例14は、末端変性の無いSBR-2と表面酸化処理前のCB-4とを使用しており、また比較例15はSBR-2を、比較例16はCB-4を使用してい

る。

【0041】表2からも明らかなように、実施例5は比較例11～16よりも低動倍率性に優れていることがわかる。また、実施例6は、比較例11～16の中で最も低動倍率である比較例13と低動倍率性がほぼ同等でありながら、機械的強度(T_B)に優れていることがわかる。

【0042】なお、表面酸化処理カーボンブラックの粒子径やDBP吸油量は、防振ゴムの用途によるので一概に規定し難いが、低動倍率性を得るために、平均粒子径が35m μ 以上、DBP吸油量が80ml/100g以上であることがより好ましい。

【0043】また、表1の比較例1～9および実施例1～3を参照して説明したのと同じように、表2の比較例11、12のように末端変性の無いSBR-2を使用した場合には、表面酸化処理CB-1を使用した比較例12の方が動倍率が高くなっているが、比較例13や実施例5のように末端変性SBR-1を使用した場合には、表面酸化処理CB-1を使用した実施例5の方が動倍率が低くなっていることが分かる。これと同じことが比較例14～16および実施例6についても言える。

【図面の簡単な説明】

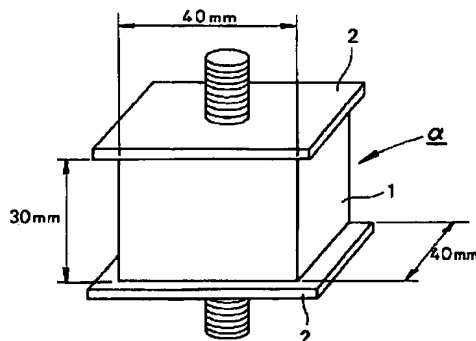
【図1】振動特性の測定に用いられる角型防振ゴムテストピースの斜視図である。

【図2】実施例および比較例の動倍率と静ばね定数との関係を示すグラフである。

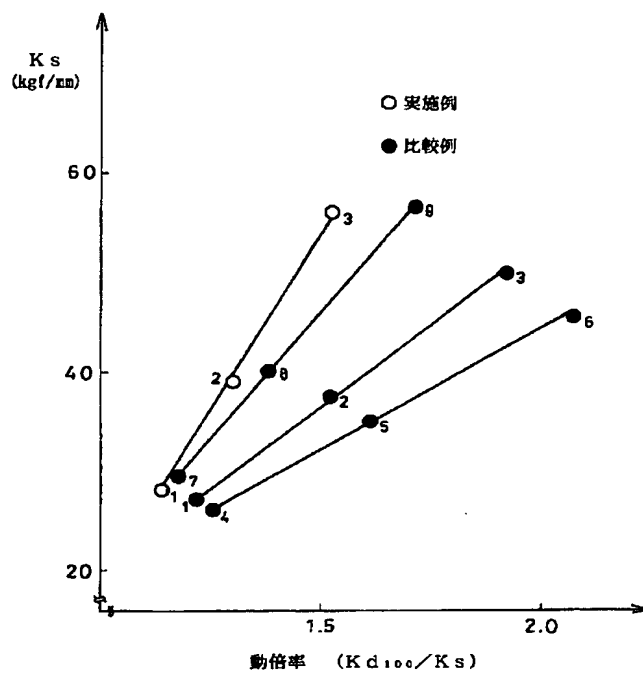
【符号の説明】

- 1 ゴムテストピース
- α 試験片

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 8 C 19/22
19/42

識別記号

F I

C 0 8 C 19/22
19/42